

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-314563

(P2004-314563A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B 3 2 B 27/30

F I

B 3 2 B 27/30

A

テーマコード(参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2003-115313(P2003-115313)

(22) 出願日

平成15年4月21日(2003.4.21)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者

田中 吏里

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者

佐々木 昇

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者

松尾 龍吉

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

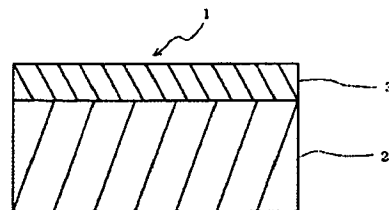
(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム積層体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、透明性に優れ内容物が透視可能で、且つ金属探知器が使用でき、環境を破壊するような原因物質を使用しないことはもちろんのこと、特に高温高湿下での高いガスバリア性を持つことで、大気中の酸素や水蒸気から内容物を遮断し劣化・変質を抑制する、高温高湿下で好適に使用できるガスバリアフィルム積層体を提供することを目的とする。

【解決手段】プラスチック材料からなる基材の片面もしくは両面に、1種類以上の金属アルコキシド及び/またはその加水分解物と、ポリ(メタ)アクリル酸とを混合した溶液を塗布し乾燥してなるガスバリア性被膜層を少なくとも含むことを特徴とするガスバリアフィルム積層体である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

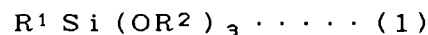
プラスチック材料からなる基材の片面もしくは両面に、1種類以上の金属アルコキシド又は／及びその加水分解物と、ポリ(メタ)アクリル酸とを混合した溶液を塗布し乾燥してなるガスバリア性被膜層を少なくとも含むことを特徴とするガスバリアフィルム積層体。

## 【請求項2】

前記金属アルコキシドがケイ素化合物であることを特徴とする請求項1記載のガスバリアフィルム積層体。

## 【請求項3】

前記金属アルコキシドが、下記一般式(1)



(但し、 $R^1$ は有機官能基、 $R^2$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_2H_4OCH_3$ 等の加水分解性基)で表されるケイ素化合物であることを特徴とする請求項1記載のガスバリアフィルム積層体。

## 【請求項4】

前記一般式(1)における有機官能基 $R^2$ が、アミノ基、エポキシ基、ビニル基を含むことを特徴とする請求項1記載のガスバリアフィルム積層体。

## 【請求項5】

前記金属アルコキシドとポリ(メタ)アクリル酸との配合比が、固形分重量比で1/99～80/20であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のガスバリアフィルム積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、食品及び医薬品や電子部材等の非食品等の包装分野に用いられる包装材料に係わり、さらに詳細には、透明性に優れ、特に高温高湿下での高いガスバリア性を持つことで、大気中の酸素や水蒸気から内容物を遮断し劣化・変質を抑制する、高温高湿下で好適に使用できるガスバリアフィルム積層体に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、食品及び医薬品や電子部材等の非食品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質を抑制しそれらの機能や性質を保持するために、包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要がある、これら気体(ガス)を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。

## 【0003】

そのため、従来、ガスバリア層としては、アルミ等の金属からなる金属箔やそれら金属蒸着フィルム、ポリビニルアルコールとエチレンビニル共重合体やポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等の樹脂フィルムやあるいはこれらの樹脂をコーティングしたプラスチックフィルム等が主に用いられてきた。

## 【0004】

しかしながら、金属箔や金属蒸着フィルムは、ガスバリア性に優れるが包装材料を透視して内容物が確認できない、検査の際金属探知器が使用できない、使用後の廃棄の際には不燃物として処理しなければならない等の問題がある。またガスバリア性樹脂フィルムやそれらをコーティングしたフィルムは、温湿度依存性が大きく高度なガスバリア性を維持できない、更に塩化ビニリデンやポリアクリロニトリル等は廃棄・焼却の際に有害物質の原料となりうる可能性があるなどの問題がある。つまり現在、主として用いられているガスバリア包材は、一長一短で各種問題を持っていると言える。

## 【0005】

このような課題を解決する技術として、金属アルコキシド或いは金属アルコキシド加水分解物と水酸基を有する水溶性高分子との複合被膜を設けてなるガスバリア包材が提案され

ている(特許文献1参照)。このガスバリア包材は、ある程度の可撓性を有し環境にやさしく、またコーティングにより製造されるため安価に生産可能である。しかし、上記のガスバリア包材の被膜は金属アルコキシド加水分解物と水酸基を有する水溶性高分子との水素結合からなり、耐水性が低く高湿度下では被膜層が膨潤、溶解し、ガスバリア性が失われる。

【0006】

【特許文献1】

特開平6-192454号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来技術の課題を解決しようとするものであり、透明性に優れ内容物が透視可能で、且つ金属探知器が使用でき、環境を破壊するような原因物質を使用しないことはもちろんのこと、特に高温高湿下での高いガスバリア性を持つことで、大気中の酸素や水蒸気から内容物を遮断し劣化・変質を抑制する、高温高湿下で好適に使用できるガスバリアフィルム積層体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、

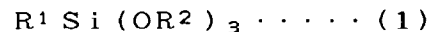
請求項1に係る発明は、プラスチック材料からなる基材の片面もしくは両面に、1種類以上の金属アルコキシド及び/またはその加水分解物と、ポリ(メタ)アクリル酸とを混合した溶液を塗布し乾燥してなるガスバリア性被膜層を少なくとも含むことを特徴とするガスバリアフィルム積層体である。

【0009】

請求項2に係る発明は、前記金属アルコキシドがケイ素化合物であることを特徴とする請求項1記載のガスバリアフィルム積層体である。

【0010】

請求項3に係る発明は、前記金属アルコキシドが、下記一般式(1)



(但し、 $R^1$ は有機官能基、 $R^2$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_2H_4OCH_3$ 等の加水分解性基)で表されるケイ素化合物であることを特徴とする請求項1記載のガスバリアフィルム積層体である。

【0011】

請求項4に係る発明は、前記一般式(1)における有機官能基 $R^2$ が、アミノ基、エポキシ基、ビニル基を含むことを特徴とする請求項1記載のガスバリアフィルム積層体である。

【0012】

請求項5に係る発明は、前記金属アルコキシドとポリ(メタ)アクリル酸との配合比が、固形分重量比で1/99~80/20であることを特徴とする請求項1記載のガスバリアフィルム積層体である。

【0013】

<作用>

本発明によれば、プラスチック材料からなる基材の片面もしくは両面に、1種類以上の金属アルコキシド及び/またはその加水分解物と、ポリ(メタ)アクリル酸を混合した溶液を乾燥してなるガスバリア性被膜層を設けることで、高いガスバリア性および耐水性を示し透明性に関して何の問題もない、実用性の高いガスバリアフィルム積層体からなる包装材料を提供することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明を、図面を参照して更に詳細に説明する。図1は、本発明のガスバリアフィルム積層体の一例を示す断面図である。

## 【0015】

まず、図1の本発明のガスバリアフィルム積層体1は、プラスチック材料からなる基材2上に、少なくともガスバリア性被膜層3が積層されている。

## 【0016】

本発明における基材2は、プラスチック材料からなり、好ましくは透明であることである。例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム、66-ナイロン等のポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリイミドフィルム等のエンブラフィルム等が用いられ、延伸、未延伸のどちらでも良く、また機械強度や寸法安定性を有するものが良い。これらをフィルム状に加工して用いられる。特にこれらの中で二軸方向に任意に延伸されたフィルムが好ましく用いられ、更に包装材料に使用する場合、価格面、防湿性、充填適性、風合、廃棄性を考慮すると二軸延伸ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムが好ましいが、中でもポリエステルフィルム(PET)フィルムがより好ましい。

## 【0017】

また、この基材2の表面に、周知の種々の添加剤や安定剤、例えば帯電防止剤、可塑剤、滑剤、酸化防止剤などが使用されていても良く、各種膜との密着性を良くするために、前処理としてコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理などを施しておいても良く、更に薬品処理、溶剤処理を施しても良い。さらに基材1上に設けられる被膜層の濡れ性、密着性、被膜の均一形成性を考慮して包材用途によっては被膜層にあったアンカーコート層を設けてもかまわない。

## 【0018】

基材2の厚さは特に制限を受けるものでないが、包装材料としての適性、他の層を積層する場合もあること、ガスバリア性被膜層2を形成する場合の加工性を考慮すると、実用的には3~200 $\mu$ mの範囲で、一般には6~30 $\mu$ mとすることがより好ましい。

## 【0019】

本発明におけるガスバリア性被膜層3は、プラスチック材料からなる基材の片面もしくは両面に、1種類以上の金属アルコキシド及び/またはその加水分解物と、ポリ(メタ)アクリル酸を混合した溶液を塗布し乾燥してなるガスバリア性被膜層を形成したものである。

## 【0020】

本発明におけるコーティング液に用いられる金属アルコキシドは、テトラエトキシシラン、トリイソプロポキシアルミニウムなどの一般式 $M(OR)_n$ ( $M$ : Si、Ti、Al、Zr等の金属R;  $CH_3$ 、 $CH_5$ 等のアルキル基)で表せるものである。なかでも、ケイ素系化合物は材料コストが低く、また加水分解後水系の溶媒中において比較的安定であるため好ましい。

## 【0021】

金属アルコキシドのアルコキシ部分を一部または全部加水分解すると、アルコキシ部分は $M-OH$ 基を経て酸化物となる。アルコキシシランの場合 $SiOH$ を経て $SiO_2$ となるが、 $SiOH$ はカーボンの $COH$ 結合より反応性が高く、ポリアクリル酸のカルボン酸部位と反応しやすい。

## 【0022】

さらに、金属アルコキシドが、 $R^1Si(OR^2)_3$ ( $R^1$ は有機官能基、 $R^2$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_2H_4OCH_3$ 等の加水分解性基)で表される、一般的にはシランカップリング剤と呼ばれるものでは、 $Si(OR^2)_3$ 部位が、加水分解後一部ポリアクリル酸のカルボン酸部位と反応、また $R^1$ 部位は自己縮合もしくは、カルボン酸部位と反応することで、3次元架橋がおこり耐湿性は向上する。

## 【0023】

$R^1Si(OR^2)_3$ の $R^1$ は、アミノ基、エポキシ基などの反応性が高い有機官能基であれば、ガスバリア性被膜層と隣接する層との密着に関して有効である。

## 【0024】

また、ポリ(メタ)アクリル酸は、分子量がいずれのものでもかまわない。反応触媒として、アルカリ金属で一部中和して用いるとより効果的である。

## 【0025】

金属アルコキシドとポリ(メタ)アクリル酸の配合比は、固形分重量比で、金属アルコキシド/ポリ(メタ)アクリル酸=1/99~80/20の範囲で混合するのが望ましい。金属アルコキシドが1より少ないと、耐湿性に効果が得られず、80より多いとバリアの発現が妨げられる。より好ましいのは5/95~50/50である。

## 【0026】

上記のガスバリア性被膜のコーティング溶液へ、基材との密着性、濡れ性、収縮によるクラック発生防止を考慮して、アミン化合物、有機酸、コロイダルシリカ、イソシアネート化合物、ス멕タイトなどの粘土鉱物、安定化剤、着色剤、粘度調整剤などの公知の添加剤などを、ガスバリア性や耐水性を阻害しない範囲で添加することができる。

## 【0027】

乾燥後の厚みは特に限定しないが、厚みが20 $\mu$ m以上を越えるとクラックが生じやすくなる可能性があるため、0.01~20 $\mu$ mとすることが望ましい。

## 【0028】

ガスバリア性被膜層形成方法としては、通常のコーティング方法を用いることができる。例えば、ディッピング法、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、エアナイフコート、コンマコート、ダイコート、スクリーン印刷法、スプレーコート、グラビアオフセット法等を用いることができる。これらの塗工方式を用いて基材1の片面もしくは両面に塗布する。

## 【0029】

ガスバリア性被膜層の乾燥方法は、熱風乾燥、熱ロール乾燥、高周波照射、赤外線照射、UV照射、などのどれでも良いし、ガスバリア性被膜層の反応を促進する為に、乾燥と併せて、UVやEB照射、プラズマの照射をしても有効である。このため、これらを2つ以上組み合わせてもかまわない。また、反応をより促進させる為に、エージング処理を設けるとより効果的である。

## 【0030】

ガスバリア性被膜層上には必要に応じて、印刷層を積層することも可能であるし、接着剤を介して複数の樹脂を積層する事も可能である。基材2の被膜面および反対面にも、印刷層、ヒートシール層、接着剤を介する複数の樹脂の積層も可能である。

## 【0031】

## 【実施例】

本発明のガスバリアフィルム性積層体を具体的な実施例を挙げて更に説明する。

## 【0032】

## &lt;実施例1&gt;

厚さ12 $\mu$ mのコロナ処理を施したPETを基材としその上面に、下記に示すコーティング剤の調整方法により、A/B=90/10の固形分重量比率からなるコーティング剤をバーコーターにより塗布し、120℃のオープンで2分加熱し、膜厚約1.0 $\mu$ mの被膜を形成した。ガスバリア層を完全に乾燥させるために120℃のエージングルームでさらに1日間保存して、ガスバリアフィルム積層体を得た。

## 【0033】

## &lt;実施例2&gt;

実施例1において、A/C=90/10の固形分重量比率からなるコーティング剤を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバリアフィルム積層体を得た。

## 【0034】

## &lt;実施例3&gt;

実施例1において、A/D=90/10の固形分重量比率からなるコーティング剤を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバリアフィルム積層体を得た。

## 【0035】

## &lt;実施例4&gt;

実施例1において、 $A/E=90/10$ の固形分重量比率からなるコーティング剤を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバリアフィルム積層体を得た。

## 【0036】

## &lt;実施例5&gt;

実施例1において、 $A/F=90/10$ の固形分重量比率からなるコーティング剤を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバリアフィルム積層体を得た。

## 【0037】

## (コーティング剤の調整方法)

ポリアクリル酸水溶液(和光純薬製 ポリアクリル酸水溶液 分子量25000)を水酸化ナトリウムで10mol%中和し、これを水溶液で希釈して10w%に調整した(A)。このA溶液に市販のシランカップリング剤(B~F)を直接、任意の固形分重量比になるように添加し混合した。

## 【0038】

## (シランカップリング剤)

B: 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

C: 3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン

D: 3-アミノプロピルトリメトキシシラン

E: N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン

F: ビニルトリメトキシシラン

## 【0039】

## &lt;比較例1&gt;

ポリビニルアルコール水溶液(クラレ製PVA105)を10w%に希釈した溶液(G)を作成し、 $A/G=90/10$ の固形分重量比率で配合したコーティング剤を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバリアフィルム積層体を得た。

## 【0040】

得られたガスバリアフィルム積層体を酸素透過度測定装置(モダンコントロール社製 OXTRAN-10/50A)を用いて、30℃相対湿度70%中の雰囲気下で測定した。また測定に用いたガスバリアフィルム積層体を121℃30分間オートクレーブ処理を行い、処理後の酸素透過度を再度同条件で測定して耐水性を評価した。これらの評価結果を表1に示す。

## 【0041】

## 【表1】

評価項目 実施例	コーティング剤 組成	配合比 (固形分重量比)	酸素透過度 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ )	
			レトルト前	レトルト後
実施例1	A/B	90/10	<10	20
実施例2	A/C	90/10	<10	20
実施例3	A/D	90/10	<10	30
実施例4	A/E	90/10	<10	30
実施例5	A/F	90/10	<10	50
比較例1	A/G	90/10	<10	200

## 【0042】

表1より明らかに、実施例1~5は低い酸素透過度を示し、またレトルト殺菌処理のような耐水性評価においても被膜層は溶けておらず、また酸素透過度についても非常に高いバリア性を示した。一方、比較例1は、乾燥性、反応性が悪いとため、容易に吸湿し、バリア

性が劣化している。

【0043】

【発明の効果】

本発明により、透明性に優れ、特に高温高湿下での高いガスバリア性を持つことで、高温高湿下で好適に使用できるガスバリアフィルム積層体を提供することができる。

本発明のガスバリアフィルム積層体を用いて印刷やラミネート加工等を施したりして、食品及びレトルト食品等の食品分野や、医薬品及び電子部材等の非食品等の包装分野において、実用範囲の広い包装材料として使用できる。

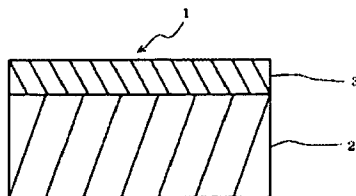
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のガスバリアフィルム積層体の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・ガスバリアフィルム積層体
- 2・・・基材層
- 3・・・ガスバリア性被膜層

【図1】



Fターム(参考) 4F100 AH08B AH08C AK01A AK25B AK25C BA02 BA03 BA06 BA07 BA10A  
BA10B BA10C EH46B EH46C EJ86B EJ86C GB15 JD02 JD02B JD02C  
JN01 YY00B YY00C